

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-307751

(43)Date of publication of application : 02.11.2001

(51)Int.Cl.

H01M 8/02  
C23C 14/14  
C23C 14/24  
C23C 14/34  
H01M 4/90  
H01M 8/10

(21)Application number : 2001-082609

(71)Applicant : SAMSUNG ELECTRONICS CO LTD

(22)Date of filing : 22.03.2001

(72)Inventor : CHANG HYUK

(30)Priority

Priority number : 2000 200014551  
2000 200072128

Priority date : 22.03.2000  
30.11.2000

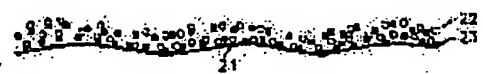
Priority country : KR  
KR

(54) MANUFACTURING METHOD FOR ELECTRODE-MEMBRANE ASSEMBLY AND FUEL CELL USING THE ASSEMBLY MANUFACTURING BY THE METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a manufacturing method for electrode-membrane assembly and a fuel cell using the assembly manufactured by this method.

SOLUTION: This manufacturing method includes a step of coating catalytic metal particles 23 on an ion-exchanged polymer membrane with a sputtering method, followed by a step of coating carbon particles 22 on this membrane with sputtering or arc discharge to form a catalyst layer 21 of nanoparticles, and succeeded by a step of bonding this membrane with the pole. Otherwise, this method includes a step of coating catalytic metal particles 23 and carbon particles 22 concurrently on a hydrogen ion-exchanged polymer membrane by the sputtering method to form a catalytic layer 21 of nanoparticles, followed by a step of bonding this membrane with the pole.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 02.07.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3477644

[Date of registration] 03.10.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-307751

(P2001-307751A)

(43) 公開日 平成13年11月2日 (2001.11.2)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード <sup>*</sup> (参考)
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02	E
			P
C 2 3 C 14/14		C 2 3 C 14/14	D
14/24		14/24	F
14/34		14/34	N
審査請求 有 請求項の数15 O L (全 14 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-82609(P2001-82609)

(22) 出願日 平成13年3月22日 (2001.3.22)

(31) 優先権主張番号 2000-14551

(32) 優先日 平成12年3月22日 (2000.3.22)

(33) 優先権主張国 韓国 (K R)

(31) 優先権主張番号 2000-72128

(32) 優先日 平成12年11月30日 (2000.11.30)

(33) 優先権主張国 韓国 (K R)

(71) 出願人 390019839

三星電子株式会社

大韓民国京畿道水原市八達区梅灘洞416

(72) 発明者 張 ヒョク

大韓民国 京畿道 城南市 盆唐区 書▲

見▼洞 301番地 三煥アパート 503棟

1304号

(74) 代理人 100113125

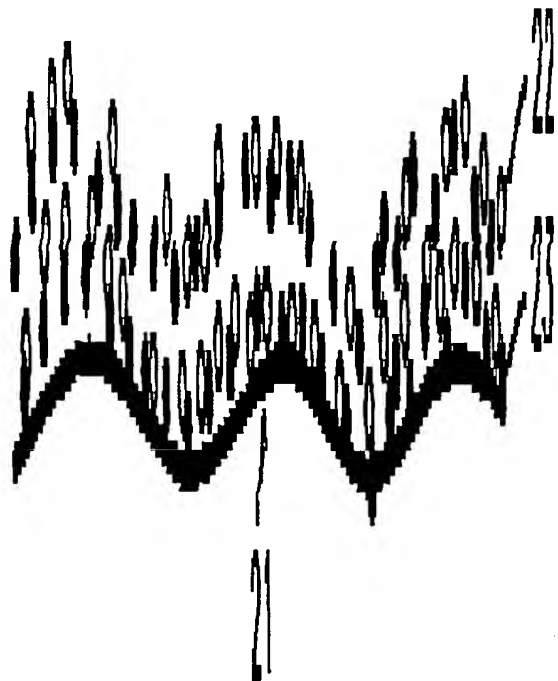
弁理士 須崎 正士 (外1名)

(54) 【発明の名称】 電極-膜アセンブリの製造方法及びこの方法によって製造された電極-膜アセンブリを用いた燃料電池

(57) 【要約】

【課題】 電極-膜アセンブリの製造方法及びこの方法によって製造された電極-膜アセンブリを用いた燃料電池を提供する。

【解決手段】 水素イオン交換高分子膜上にスパッタリング法で触媒の金属粒子23をコーティングする段階と、続いてこの水素イオン交換高分子膜上に炭素粒子22をスパッタリングまたはアーク放電でコーティングしてナノ粒子の触媒層21を形成する段階と、引き続きこの水素イオン交換高分子膜を電極と接合させる段階とを含む。または、水素イオン交換高分子膜上に触媒の金属粒子23と炭素粒子22とを同時にスパッタリングしてコーティングしナノ粒子の触媒層21を形成する段階と、続いてこの水素イオン交換高分子膜を電極と接合させる段階とを含む。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 水素イオンの交換機能を有する水素イオン交換高分子膜の上に金属触媒の供給源をスパッタリングによってナノ粒子の金属触媒をコーティングする段階と、

前記金属触媒がコーティングされた水素イオン交換高分子膜の上に、炭素の供給源をスパッタリングするか、またはアーク放電することによって、ナノ粒子の炭素のコーティング処理を施してナノ粒子触媒層を形成する段階と、

前記ナノ粒子触媒層が形成された水素イオン交換高分子膜を電極と接合させる段階とを含むことを特徴とする電極-膜アセンブリの製造方法。

【請求項2】 前記金属触媒の供給源が、白金(Pt)単独であるか、あるいは金(Au)、パラジウム(Pd)、ロジウム(Rh)、イリジウム(Ir)、ルテニウム(Ru)、錫(Sn)及びモリブデン(Mo)よりなる群の中から選択された少なくとも一種の金属と白金(Pt)との合金、または前記両者の混合物であり、前記炭素の供給源がグラファイト及び炭素棒よりなる群の中から選択された少なくとも一種であることを特徴とする請求項1に記載の電極-膜アセンブリの製造方法。

【請求項3】 前記触媒層の厚さが10nmから100nmであり、コーティングされた金属触媒及び炭素の粒径が2nmから10nmであることを特徴とする請求項1または2に記載の電極-膜アセンブリの製造方法。

【請求項4】 電極の単位面積当りの触媒ローディング量が、PEMFC(Proton Exchange Membrane Fuel Cell; 水素イオン交換膜燃料電池)の場合には0.01mg/cm<sup>2</sup>から0.2mg/cm<sup>2</sup>であり、DMFC(Direct Methanol Fuel Cell; 直接メタノール燃料電池)の場合には0.1mg/cm<sup>2</sup>から2mg/cm<sup>2</sup>であることを特徴とする請求項1から3のいずれか一項に記載の電極-膜アセンブリの製造方法。

【請求項5】 前記水素イオン交換高分子膜の上にコーティングされた金属触媒の含有量が、金属触媒の質量と炭素の質量との合計の質量に対して25%から85%であることを特徴とする請求項1から4のいずれか一項に記載の電極-膜アセンブリの製造方法。

【請求項6】 前記金属触媒の供給源または炭素の供給源をスパッタリングする際、ガスの圧力は10Paから1000Paであり、投入電力は100Wから400Wであることを特徴とする請求項1から5のいずれか一項に記載の電極-膜アセンブリの製造方法。

【請求項7】 前記アーク放電する際、ガスの圧力が10Paから1000Paであり、電流値が100A以下であることを特徴とする請求項1から6のいずれか一項に記載の電極-膜アセンブリの製造方法。

【請求項8】 水素イオンの交換機能を有する水素イオ

ン交換高分子膜の上に、金属触媒の供給源と炭素の供給源とを同時にスパッタリングすることによって、ナノ粒子の金属触媒とナノ粒子の炭素とのコーティング処理を施してナノ粒子触媒層を形成する段階と、

前記ナノ粒子触媒層が形成された水素イオン交換高分子膜を電極と接合させる段階とを含むことを特徴とする電極-膜アセンブリの製造方法。

【請求項9】 前記金属触媒の供給源が白金(Pt)単独であるか、または金(Au)、パラジウム(Pd)、ロジウム(Rh)、イリジウム(Ir)、ルテニウム(Ru)、錫(Sn)及びモリブデン(Mo)よりなる群の中から選択された少なくとも一種の金属と白金(Pt)との合金または前記両者の混合物であり、前記炭素の供給源がグラファイト及び炭素棒よりなる群の中から選択された少なくとも一種であることを特徴とする請求項8に記載の電極-膜アセンブリの製造方法。

【請求項10】 前記触媒層の厚さが10nmから100nmであり、コーティングされた金属触媒及び炭素の粒径が2nmから10nmであることを特徴とする請求項8または9に記載の電極-膜アセンブリの製造方法。

【請求項11】 電極の単位面積当りの触媒ローディング量が、PEMFCの場合には0.01mg/cm<sup>2</sup>から0.2mg/cm<sup>2</sup>であり、DMFCの場合には0.1mg/cm<sup>2</sup>から2mg/cm<sup>2</sup>であることを特徴とする請求項8から10のいずれか一項に記載の電極-膜アセンブリの製造方法。

【請求項12】 前記水素イオン交換高分子膜の上にコーティングされた金属触媒の質量は、金属触媒の質量と炭素の質量との合計の質量に対して25%から85%であることを特徴とする請求項8から11のいずれか一項に記載の電極-膜アセンブリの製造方法。

【請求項13】 前記金属触媒の供給源または炭素の供給源をスパッタリングする際、ガスの圧力が10Paから1000Paであり、投入電力が100Wから400Wであることを特徴とする請求項8から12のいずれか一項に記載の電極-膜アセンブリの製造方法。

【請求項14】 前記アーク放電する際、ガスの圧力が10Paから1000Paであり、電流値が100A以下であることを特徴とする請求項8から13のいずれか一項に記載の電極-膜アセンブリの製造方法。

【請求項15】 請求項1から請求項14のいずれか一項に記載の電極-膜アセンブリの製造方法によって製造された電極-膜アセンブリを用いた燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は電極と水素イオン交換高分子膜とが接合されてなる電極-膜アセンブリの製造方法、及びこの製造方法によって製造された電極-膜アセンブリを用いた燃料電池に係る。

【0002】 より詳細には、本発明は触媒を担持してい

る炭素粒子の大きさを改善した触媒層を備えてなる電極一膜アセンブリの製造方法、及びこの方法によって製造された電極一膜アセンブリを採用することによって電気出力特性が向上されてなる燃料電池に関するものである。

【0003】

【従来の技術】水素イオン交換機能を有する高分子膜を備えた水素イオン交換膜燃料電池(Proton Exchange Membrane Fuel Cell: PEMFC)は、化石エネルギーに置き換わり得る未来の清浄エネルギー源であって、出力密度及びエネルギーの転換効率が高いという特徴を有する。また、常温での動作が可能であるとともに、小型化及び密閉化が可能であるため、携帯型電子機器の分野で幅広く応用することが可能である。なお、以下で用いる用語、「水素イオン交換膜」と「水素イオン交換高分子膜」とは同じ意味を有するものである。

【0004】前記PEMFCは、水素と酸素との電気化学反応から直流の電気を生産する電力生成システムである。このようなセルの基本的な構造を図1に示す。図1を参照すると、このようなセルの基本的な構造は、反応ガスが供給されるアノードとカソードとの間に水素イオン交換膜11が介在してなる構造となっている。

【0005】図1に示す水素イオン交換膜11は、厚さが50~200 $\mu$ mである固体高分子電解質よりなり、アノードはアノード支持層14とその上部に形成された触媒層12が備わった構造を有している。また、カソードはカソード支持層15とその上部に形成された触媒層13とを具備した構造を有している。ここで、アノード支持層14、カソード支持層15は炭素布(カーボンクロス)または炭素紙(カーボンペーパー)よりなる。そして、これらのアノード支持層14及びカソード支持層15は、反応気体または液体の供給が容易となるように、さらに水が水素イオン交換膜11を通過し易くなるように表面処理が施されている。

【0006】図1において、参照番号16はガス注入用溝を有しているバイポーラプレート(両極性板)を示し、このバイポーラプレートは集電体としての機能も有している。前記したような構造を有するPEMFCは、反応ガスが供給されながら、アノードでは酸化反応が生じて水素分子が水素イオンと電子に転換される。このとき、水素イオンは水素イオン交換膜11を経てカソードに送られる。

【0007】また、前記したような構造を有するPEMFCは、反応ガスが供給されながら、カソードでは還元反応が生じて酸素分子が電子を受け取って酸素イオンに転換され、この酸素イオンはアノードからの水素イオンと反応して水分子に転換される。

【0008】一方、直接メタノール燃料電池(Direct Methanol Fuel Cell: DMF

C)は、基本的に前記したPEMFCと同様の構造を有するが、反応用の燃料として水素の代わりに液体のメタノールをアノードに供給し、触媒的作用によって酸化反応が生じて、水素イオン、電子及び二酸化炭素が発生する。このようなDMFCはPEMFCに比べてエネルギー効率が低い、液体状態で燃料が供給されるので携帯電子機器用に応用し易いという利点がある。

【0009】図2は前記した燃料電池に備わる触媒層の構成を模式的に示す図である。図2に示すように、前記した燃料電池において、触媒層21は炭素粒子22に担持された触媒の金属粒子23と図示しない結合剤(バインダ)を含んで構成されている。ここで、前記炭素粒子22は流入された反応ガスを拡散させて反応ガスの反応領域を広げるように作用し、触媒の金属粒子23は反応燃料ガス、すなわち、水素、メタノール、酸素の酸化反応と還元反応とを進行させるために重要な役割を演ずる。このとき、図示しない結合剤(バインダ)は、触媒層21と水素イオン交換膜との結合力を適切に保持させて連続的に使用する際でも触媒層21が水素イオン交換膜から離脱することを防止するようになっている。

【0010】前記した炭素粉末に担持されてなる触媒の金属粒子は通常の還元法で製造される。この還元法は、触媒の金属を陽イオン状態で保有している化合物を還元して触媒の金属を生成し、この触媒の金属のみを炭素粒子のような担体の表面に析出させて、炭素粒子の表面に触媒の金属をコーティングする方法である。このような還元法によって製造された触媒の金属粒子を用いて触媒層を製造する方法を具体的に説明すると次のようになる。

【0011】まず、粒径が0.1 $\mu$ mの炭素粒子(C)の表面に2~5nmの大きさの超微粒子の触媒の金属粒子たる白金(Pt)がコーティングされてなるPt/Cを製造した後、例えば、ポリテトラフルオロエチレンが結合剤(バインダ)として添加される。このようにして得られた組成物は、膜状に堆積されてイオノマー(高分子鎖の要素間に共有結合を、高分子鎖の間にイオン結合を有する重合体)溶液に含沈された後、乾燥されて、触媒層に形成される。

【0012】しかしながら、前記の触媒層を形成する方法では、炭素粒子の大きさが触媒の金属粒子に比べて数十倍から数百倍程度と比較的大きくなるため、この炭素粒子の全体積に対する全表面積の割合が比較的小さくなり、その結果として、この炭素粒子の単位体積当たりの触媒活性度が比較的小さくなって、触媒作用を比較的大きく発揮させ得る触媒層を形成することが困難である。

【0013】特に、前記の触媒層を形成する方法では、水素イオン交換膜と触媒層との接触面積が比較的小さくなるため、この方法で形成された触媒層は水素イオン交換膜で生成されたガスに対して比較的小さな触媒作用しか及ぼさないということは大きな問題点である。

【0014】また、このような触媒層を有する燃料電池においては、反応ガスの拡散状態が関与する反応や電流の捕集が、主に触媒の金属粒子と炭素粒子との接触面で発生するため、前記のように比較的大きな粒径を有する1個の炭素粒子に多くの触媒粒子が担持された従来の触媒構造を備えてなる燃料電池は、触媒作用や発電プロセスの面であまり効率的ではない。

【0015】前記したような問題点を解決するために、デカル工程を通じて水素イオン交換膜に触媒層を直接形成する方法(米国特許5,234,777)や、スパッタリング法を用いて触媒の金属を電極表面に分散させる方法(学術誌: *Electrochimica Acta*, Vol. 42, No. 10, pp. 1587-1593)とが提案されている。

【0016】前記デカル工程を通じて水素イオン交換膜に触媒層を直接形成する方法では、まず、別の支持体上に触媒層形成用組成物をキャストし、次に、このようにキャストされて形成された触媒層を支持体から剥離して触媒フィルムを得る。さらに、この触媒フィルムを水素イオン交換膜上に積層させることによって所望の触媒層を完成させる。しかしながら、このようなデカル工程を通じて水素イオン交換膜に触媒層を直接形成する方法は次のような問題点を内在している。

【0017】すなわち、前記のような方法によって完成された触媒層では、触媒層と水素イオン交換膜との接触面積をある程度増加させる効果はあるものの、数 $\mu$ m程度の大きさを有する炭素粉末に触媒が担持された触媒系から触媒フィルムを形成する必要があるため、この炭素粒子の大きさによる制約によって水素イオン交換膜の表面に触媒粒子を十分に分散させることが困難である。このような現象は図2及び図3を用いて説明することができる。

【0018】図2は前記した燃料電池に備わる触媒層の構成を模式的に示す図であり、図3は従来の技術における触媒層の状態を示す透過型電子顕微鏡写真(Transmission electron microscope: TEM)観察による50万倍拡大写真である。図2に示すように、このようなデカル工程を通じて水素イオン交換膜に触媒層を直接形成する方法で形成された従来の触媒層は、触媒の金属粒子23が担持された炭素粒子22により触媒層21が形成されており、触媒層21におけるこのような触媒粒子の分散状態は炭素粒子22の大きさの影響を大きく受ける。また、図3に示すように、このようなデカル工程を通じて水素イオン交換膜に触媒層を直接形成する方法で形成された従来の触媒層では、このような触媒粒子の分散度が比較的低いものとなっている。

【0019】したがって、一定水準以上の電気の出力密度を有する電極を得るためには触媒の使用量を増加させねばならず、このような触媒層を備えた燃料電池の動作

時に反応ガスの供給量が多くなる。このことは触媒の利用効率を低下させるのみならず、最終製品の燃料電池の重さや体積を増大させるとともに、その価格を増加させることにつながるため望ましくない。また、水素イオン交換膜と触媒層とを接合させるためには比較的高温及び高圧条件下で行なわれる成形工程が必須であり、このような成形工程によって水素イオン交換膜が劣化し易いという短所がある。

【0020】また、前記のスパッタリング法を用いて触媒の金属を電極表面に分散させる方法では、触媒の金属粒子が多孔質電極の孔の内部に侵入して触媒の利用効率が低下するとともに、このような触媒の金属粒子が数 $\mu$ m程度の大きさの炭素粒子上にコーティングされるので、電気化学反応が進行する水素イオン交換膜の表面に触媒層を適切に接合させることが困難となり、触媒の利用効率が低下するという問題点がある。

【0021】

【発明が解決しようとする課題】前記したような問題点に鑑み、本発明の目的は、触媒を担持している炭素粒子の大きさの特性を改善して触媒の利用効率及び燃料の供給が効率的に行なわれる電極-膜アセンブリの製造方法を提供することにある。

【0022】また、本発明の他の目的は、前記方法によって製造された電極-膜アセンブリを採用することによって電気の出力特性を向上させた燃料電池を提供することにある。

【0023】

【課題を解決するための手段】前記本発明の目的を達成するための本発明は、水素イオンの交換機能を有する水素イオン交換高分子膜の上に金属触媒の供給源をスパッタリングによってナノ粒子の金属触媒をコーティングする段階と、前記金属触媒がコーティングされた水素イオン交換高分子膜の上に、炭素の供給源をスパッタリングするか、またはアーク放電することによって、ナノ粒子の炭素のコーティング処理を施してナノ粒子触媒層を形成する段階と、前記ナノ粒子触媒層が形成された水素イオン交換高分子膜を電極と接合させる段階とを含むことを特徴とする電極-膜アセンブリの製造方法を提供する。(請求項1)

【0024】また、本発明に係る電極-膜アセンブリの製造方法は、請求項1において、前記金属触媒の供給源として、白金(Pt)単独であるか、または金(Au)、パラジウム(Pd)、ロジウム(Rh)、イリジウム(Ir)、ルテニウム(Ru)、錫(Sn)及びモリブデン(Mo)よりなる群の中から選択された少なくとも一種の金属と白金(Pt)との合金、または金(Au)、パラジウム(Pd)、ロジウム(Rh)、イリジウム(Ir)、ルテニウム(Ru)、錫(Sn)及びモリブデン(Mo)よりなる群の中から選択された少なくとも一種の金属と白金(Pt)との混合物を使用し、前

記炭素の供給源として、グラファイト及び炭素棒よりなる群の中から選択された少なくとも一種を使用することを特徴とする。(請求項2)

【0025】さらに、本発明に係る電極一膜アセンブリの製造方法は、請求項1または2において、前記触媒層の厚さが10nmから100nmであり、コーティングされた金属触媒及び炭素の粒径が2nmから10nmであることを特徴とする。(請求項3)

【0026】そして、本発明に係る電極一膜アセンブリの製造方法は、請求項1から3のいずれか一項において、電極の単位面積当りの触媒ローディング量が、PEMFC(Proton Exchange Membrane Fuel Cell; 水素イオン交換膜燃料電池)の場合には0.01mg/cm<sup>2</sup>から0.2mg/cm<sup>2</sup>であり、DMFC(Direct Methanol Fuel Cell; 直接メタノール燃料電池)の場合には0.1mg/cm<sup>2</sup>から2mg/cm<sup>2</sup>であることを特徴とする。(請求項4)

【0027】また、本発明に係る電極一膜アセンブリの製造方法は、請求項1から4のいずれか一項において、前記水素イオン交換高分子膜の上にコーティングされた金属触媒の含有量が、金属触媒の質量と炭素の質量との合計の質量に対して25%から85%であることを特徴とする。(請求項5)

【0028】さらに、本発明に係る電極一膜アセンブリの製造方法は、請求項1から5のいずれか一項において、前記金属触媒の供給源または炭素の供給源をスパッタリングする際、ガスの圧力は10Paから1000Paであり、投入電力は100Wから400Wであることを特徴とする。(請求項6)

【0029】そして、本発明に係る電極一膜アセンブリの製造方法は、請求項1から6のいずれか一項において、前記アーク放電する際、ガスの圧力が10Paから1000Paであり、電流値が100A以下であることを特徴とする。なお、この電流値は少なくとも前記アーク放電を安定して生じさせる大きさを有するものである。(請求項7)

【0030】前記本発明の一の目的を達成するための本発明はまた、水素イオンの交換機能を有する水素イオン交換高分子膜の上に、金属触媒の供給源と炭素の供給源とを同時にスパッタリングすることによって、ナノ粒子の金属触媒とナノ粒子の炭素とのコーティング処理を施してナノ粒子触媒層を形成する段階と、前記ナノ粒子触媒層が形成された水素イオン交換高分子膜を電極と接合させる段階とを含むことを特徴とする電極一膜アセンブリの製造方法を提供する。(請求項8)

【0031】また、本発明に係る電極一膜アセンブリの製造方法は、請求項8において、前記金属触媒の供給源として、白金(Pt)単独であるか、または金(Au)、パラジウム(Pd)、ロジウム(Rh)、イリジ

ウム(Ir)、ルテニウム(Ru)、錫(Sn)及びモリブデン(Mo)よりなる群の中から選択された少なくとも一種の金属と白金(Pt)との合金、または金(Au)、パラジウム(Pd)、ロジウム(Rh)、イリジウム(Ir)、ルテニウム(Ru)、錫(Sn)及びモリブデン(Mo)よりなる群の中から選択された少なくとも一種の金属と白金(Pt)との混合物を使用し、前記炭素の供給源として、グラファイト及び炭素棒よりなる群の中から選択された少なくとも一種を使用する。

(請求項9)

【0032】さらに、本発明に係る電極一膜アセンブリの製造方法は、請求項8または9において、前記触媒層の厚さが10nmから100nmであり、コーティングされた金属触媒及び炭素の粒径が2nmから10nmであることを特徴とする。(請求項10)

【0033】さらにまた、本発明に係る電極一膜アセンブリの製造方法は、請求項8から10のいずれか一項において、電極の単位面積当りの触媒ローディング量が、PEMFCの場合には0.01mg/cm<sup>2</sup>から0.2mg/cm<sup>2</sup>であり、DMFCの場合には0.1mg/cm<sup>2</sup>から2mg/cm<sup>2</sup>であることを特徴とする。(請求項11)

【0034】そして、本発明に係る電極一膜アセンブリの製造方法は、請求項8から11のいずれか一項において、前記水素イオン交換高分子膜の上にコーティングされた金属触媒の質量は、金属触媒の質量と炭素の質量との合計の質量に対して25%から85%であることを特徴とする。(請求項12)

【0035】また、本発明に係る電極一膜アセンブリの製造方法は、請求項8から12のいずれか一項において、前記金属触媒の供給源または炭素の供給源をスパッタリングする際、ガスの圧力が10Paから1000Paであり、投入電力が100Wから400Wであることを特徴とする。(請求項13)

【0036】また、本発明に係る電極一膜アセンブリの製造方法は、請求項8から11のいずれか一項において、前記アーク放電する際、ガスの圧力が10Paから1000Paであり、電流値が100A以下であることを特徴とする。なお、この電流値は少なくとも前記アーク放電を安定して生じさせる大きさを有するものである。(請求項14)

【0037】前記本発明の他の目的を達成するための本発明は、請求項1から請求項14のいずれか一項に記載の電極一膜アセンブリの製造方法によって製造された電極一膜アセンブリを用いた燃料電池を提供する。(請求項15)

【0038】

【発明の実施の形態】以下、添付した図面を参照して本発明の望ましい実施の形態について詳細に説明する。なお、本発明はこの実施の形態のみに限定されるものでは

なく、本発明の技術的思想に基づく限りにおいて適宜に変更することが可能である。まず、本発明で使用する用語の「電極一膜アセンブリ」を定義する。「電極一膜アセンブリ」とは水素イオン交換高分子膜を中心としてこの両面に触媒層と電極とが順次に積層されている構造を意味する。

【0039】本発明に係る電極一膜アセンブリの製造方法にあつては、まず、水素イオンの交換機能を有する水素イオン交換高分子膜に触媒の金属をコーティングし、その後この触媒の金属がコーティングされた表面に炭素をコーティングするか、あるいは触媒の金属と炭素とを同時にコーティング処理することによって触媒層を具備してなる水素イオン交換高分子膜が製造される。このとき、コーティング処理された触媒の金属と炭素は、スパッタリング及びアーク放電の条件を変化させるに伴って多様な大きさからなるナノ粒子サイズを有するようになる。

【0040】本発明に係る触媒層は、図4、図5、図6及び図7にそれぞれ示すような構造を有する。ここで、図4は本発明に係る触媒層の構造を模式的に示す図面であり、図5、図6及び図7は、それぞれ本発明に係る触媒層の構造を透過型電子顕微鏡(Transmission electron microscope:TEM)観察により50万倍に拡大して撮影した写真である。図4、図5、図6及び図7を参照すると、水素イオン交換高分子膜の上にナノメートルオーダーの大きさを有する炭素粒子と金属触媒粒子とが均一に分布して構成されているのみならず、触媒層が緻密化されてなる薄膜を形成させることが可能である。したがって、このような炭素粒子と金属触媒粒子とが均一に分布した構造を有する触媒層を用いれば、従来の触媒層(図2及び図3を参照)に比べて触媒の活性度を高めることができ、この触媒の利用効率を向上させることが可能となる。

【0041】本発明に係る電極一膜アセンブリでの触媒層の製造方法について詳細に説明すると次のようになる。まず、基質たる水素イオン交換高分子膜の上に対する金属触媒及び炭素のコーティング処理を円滑に進行させるために、水素イオン交換高分子膜を前処理する。このような前処理は、金属触媒及び炭素粒子がコーティングされた後に効率的な反応を生じさせるために実施されるものである。

【0042】このような前処理の工程は、洗浄工程を経た水素イオン交換高分子膜を、金属触媒と炭素とのコーティング処理が実行される反応チャンバ内に導入し、真空条件下で水素イオン交換高分子膜の表面の湿気を除去するものである。そして、このようにして水素イオン交換高分子膜の表面の湿気を除去する水素イオン交換高分子膜の表面の真空乾燥の前処理過程や、後述する金属触媒と炭素とのコーティング過程は、水素イオン交換高分子膜の表面が平坦に保持されるように、前記水素イオン

交換高分子膜の外縁部を所定の大きさを有する支持フレームに固定させた後に実行されることが望ましい。

【0043】次いで、このようにして前処理された水素イオン交換高分子膜の一方の面に、金属触媒の供給源をスパッタリングしてナノメートルオーダーの大きさを有する粒子状の金属触媒をコーティングする。ここで、前記金属触媒の供給源としては、白金(Pt)単独であるか、あるいは金(Au)、パラジウム(Pd)、ロジウム(Rh)、イリジウム(Ir)、ルテニウム(Ru)、錫(Sn)及びモリブデン(Mo)よりなる群の中から選択された少なくとも一種の金属と白金(Pt)との合金、または前記両者の混合物を使用する。

【0044】特に、PEMFC(Proton Exchange Membrane Fuel Cell; 水素イオン交換膜燃料電池)の場合には金属触媒の供給源としてPtからなるバルクのターゲットを使用し、DMFC(Direct Methanol Fuel Cell; 直接メタノール燃料電池)の場合にはPtとRuとを含有した組成からなるバルクのターゲットを使用するのが触媒の利用効率の面で望ましい。そして、前記金属触媒の粒子の大きさは特に2~10nmであることが望ましい。すなわち、金属触媒の粒子の大きさがこのような範囲を有するときに、触媒の活性度がより高まめられるようになる。

【0045】前記金属触媒のスパッタリング方法は、従来の一般的なスパッタリング方法が全て適用可能であり、望ましくはマグネトロンDC(直流)スパッタリング方法を使用する。この方法によって前記金属触媒がコーティングされる過程は次の通りである。

【0046】まず、金属触媒と炭素とのコーティング処理が実行される反応チャンバ内に不活性ガスが導入され、この不活性ガスのプラズマが生成されてこのプラズマ中で不活性ガスのプラズマ状態の粒子が形成される。

【0047】引き続き、この不活性ガスのプラズマ状態の粒子がバルクのターゲットに向けて加速され、この加速された不活性ガスのプラズマ状態の粒子の運動によってバルクのターゲットから金属原子がスパッタリング(離脱)される。

【0048】そして、このようにしてスパッタリング(離脱)された金属粒子がマグネトロンによってより均一なプラズマ状のフラックス(単位時間当たりにある平面を横切って流れる金属粒子等の量)に形成され、このプラズマ状態のフラックスに含まれる金属粒子が水素イオン交換高分子膜の表面に連続的に輸送されてこの表面に触媒の金属がコーティングされる。このようなコーティング過程によれば、ナノメートルオーダーの大きさを有する粒子状の金属触媒をより均一に分散させることが可能である。

【0049】前記スパッタリングのコーティング条件は、所望とする触媒の金属の粒径、触媒の金属の分散度



特性に応じて適宜に変更することが可能である。例えば、反応チャンバ内の真空度を $10^{-4}$  Pa以下に保持しながら反応ガスとしての不活性ガスを注入する。このとき、不活性ガスとしてはアルゴンガス、またはアルゴンガスとヘリウムガスとを混合させてなる混合ガスを使用することが望ましい。

【0050】このとき、アルゴンガスは、主に前記バルクのターゲットから金属粒子を直接的にスパッタリングするために用いられる。また、前記金属粒子がバルクのターゲットからスパッタリングされてプラズマ状態に形成された後、このプラズマ状態の金属粒子は相互に衝突するか、あるいは不活性ガスの粒子と衝突することによって運動エネルギーの一部を徐々に消滅させる。その際、ヘリウムガスを添加し、その添加量を調節することによって、この金属粒子が有する運動エネルギーの減少量を適切に調節することが比較的容易に実現されるようになる。その結果として、金属コーティング層の気孔率を適宜に調節することが可能となる。なお、この金属触媒のコーティング層が、その気孔率をより低くして形成され、それによって金属触媒をより緻密化して形成される場合、このような金属触媒のコーティング層を備えてなる電極一膜アセンブリが用いられた燃料電池では、燃料ガスの伝達が難しくなり易いという問題点がある。

【0051】このようなスパッタリングが実行される際に、ガスの圧力は $10 \sim 1000$  Paの範囲内で適宜に調節されるとともに、スパッタリング装置に備わるスパッタガンの投入電力は $100 \sim 400$  Wの範囲内で適宜に調節されることが望ましい。

【0052】すなわち、前記スパッタリングを実行する際のガスの圧力は、通常の薄膜形成のために設定されるガスの圧力の上限値の範囲よりも高いことが望ましい。ここで、前記「通常の薄膜形成」とは、気孔率がより小さく、緻密性がより高い薄膜を形成することを意味する。このような通常の薄膜形成のために設定されるガスの圧力の範囲は、一般に $0.1 \sim 0.01$  Paである。スパッタリングの際のガスの圧力を $10$  Pa未満とすると、スパッタリングの際にコーティングされた触媒層が緻密な構造を有するようになるので、気体あるいは液体状の燃料を分散させることが困難となる。また、ガスの圧力を $1000$  Pa超過させると均一なプラズマを形成することが困難となり、そのため、安定したスパッタリングを実施することが困難となるという問題点がある。

【0053】また、前記スパッタリング装置に備わるスパッタガンの投入電力が $100$  Wよりも小さい場合には、投入電力のパワーが弱すぎて所望の粒径を有する触媒層を得ることが困難となり、前記スパッタリング装置に備わるスパッタガンの投入電力が $400$  Wよりも大きい場合には、均一なプラズマを形成することが困難となって、前記バルクのターゲットのスパッタリングが不

均一に行なわれるようになり、そのため所望の金属触媒のコーティング膜を形成することが困難となるという問題点がある。次いで、このようにして行なわれるスパッタリング過程を水素イオン交換高分子膜の残りの一方の面に対して繰り返して行なうことにより、ナノメートルオーダーの大きさを有する粒子状の触媒の金属層を水素イオン交換高分子膜の両方の面にコーティングすることができる。

【0054】なお、このようにしてコーティングされる触媒の金属のローディング量は、スパッタリングの時間、及び投入電力量等のスパッタリングの諸条件を適宜に調節することによって所要の量とすることができる。また、このようにして触媒の金属がコーティングされる際の触媒の金属の粒径は、反応ガスの圧力及びスパッタリングの投入電力量によって決定される。

【0055】また、前記のようなスパッタリングの工程では、スパッタリングが進行する過程で前記バルクのターゲットの温度が上昇して反応チャンバ内で熱が発生するが、このようにして発生した熱が比較的耐熱性に乏しい水素イオン交換高分子膜に伝導されることを極力防止するべく、スパッタリングを連続的に行って所望の触媒の金属のローディング量を得るよりも、むしろ所望の触媒の金属のローディング量が得られるまで適宜に数回程度に分割してスパッタリングを実施するようにすることが望ましい。

【0056】このようにして水素イオン交換高分子膜の両方の面に触媒の金属をローディングした後、ナノメートルオーダーの大きさを有する粒子状の触媒の金属がコーティングされた水素イオン交換高分子膜の一方の面に炭素の供給源をスパッタリングするか、あるいはカソードアーク放電法によってナノメートルオーダーの大きさを有する粒子状の炭素をコーティング処理する。ここで、炭素の供給源としてはグラファイト及び炭素棒よりなる群の中から選択された少なくとも一種を使用することが好ましい。

【0057】このとき、炭素の供給源をスパッタリングする工程は、前記触媒の金属の供給源をスパッタリングする際の条件と同様の方法によって実施することができる。また、前記したアーク放電により炭素をコーティングする場合には、アーク放電のための投入電力量及び時間を適宜に調節することによりナノメートルオーダーの大きさを有する炭素粉末と所望とする炭素のコーティング膜の厚さが得られるようになる。

【0058】前記炭素の供給源をアーク放電する場合には、ガスの圧力を $10 \sim 1000$  Pa、電流値を $100$  A以下の範囲内とし、かつアーク放電が安定して行なわれるように電流値を適宜に調節することによってナノメートルオーダーの大きさを有する炭素粒子をコーティングすることができる。前記ガスの圧力が $10$  Pa未満であると、スパッタリングの際にコーティングされた触媒



層が過度に緻密な膜構造を有するようになるので、このような触媒層を備えた電極-膜アセンブリを用いた燃料電池では、気体または液体状の燃料の分散が困難となるので好ましくない。また、前記ガスの圧力が1000Paを超えると、均一なプラズマを形成することが困難となって、前記バルクのターゲット（炭素の供給源）のスパッタリングが不均一に行なわれるようになり、そのため所望の触媒層のコーティング膜を形成することが困難となるという問題点がある。また電流値が100Aを超えると、触媒層の炭素粒子が不均一となり、所望のナノメートルオーダーの大きさを有する炭素粒子を得ることが難しくなるという問題点がある。

【0059】次いで、前記炭素の供給源のスパッタリングまたは前記炭素の供給源のアーク放電によって行なわれるコーティングの過程をイオン交換高分子膜の他方の面に反復してナノメートルオーダーの大きさを有する粒子状の炭素をコーティングしてナノメートルオーダーの大きさを有する粒子からなる触媒層を形成する。ここで前記のようにコーティングされた炭素の粒子の大きさは2~5nmであることが望ましく、より望ましくは前記した触媒の金属と類似した形状と大きさを有するように構成する。このようにして触媒層を構成すれば、触媒の活性度が高まり、触媒の利用効率を向上させる率側面で望ましい。

【0060】前記した方法によって形成された触媒層の厚さは、10~100nmであることが望ましい。この触媒層の厚さが100nmを超えると、水素イオン交換高分子膜と触媒層との界面を触媒活性の面で効果的に形成することが難しくなる。また、最終的な電極の単位面積当りの触媒ローディング量は、PEMFC（Proton Exchange Membrane Fuel Cell；水素イオン交換膜燃料電池）の場合には0.01~0.2mg/cm<sup>2</sup>の範囲内であることが望ましく、DMFC（Direct Methanol Fuel Cell；直接メタノール燃料電池）の場合には0.1~2mg/cm<sup>2</sup>の範囲内であることが望ましい。もし、最終的な電極の単位面積当りの触媒量が、前記の範囲の下限値未満である場合には円滑な触媒反応を行なうことが難しくなり、また前記範囲の上限値を超えると触媒の活性度が低下して触媒の利用効率が落ちるという問題点がある。

【0061】また、前記した方法によってコーティングされた金属触媒の含有量は金属触媒の質量と炭素の質量との合計の質量に対して25~85質量%の範囲内であることが望ましく、特に25~80質量%の範囲内であることがより望ましい。金属触媒の含有量が前記範囲の下限値未満である場合には触媒の活性度が低下して触媒の利用効率が低下し、前記範囲の上限値を超える場合にはこの金属触媒を備える電極-膜アセンブリを用いた燃料電池で気体または液体状の燃料の拡散が難しくなる。

【0062】2元系または3元系の触媒の金属が本発明に係る電極-膜アセンブリに適用される場合には、所望の触媒組成を有する合金ターゲットまたはモザイクターゲットを適用したり、または2~3種のターゲットが別々に設置されてなる各種のスパッタガンを使用することが可能である。

【0063】前記したように、ナノメートルオーダーの大きさを有する粒子状の触媒の金属と炭素とでコーティングしてナノ粒子触媒層を形成すれば、触媒の金属と炭素とが水素イオン交換高分子膜の表面のキャビティの内部にまで浸透することによって、図2に模式的に示される従来の電極-膜アセンブリの技術における触媒層の構造に比べて、水素イオン交換高分子膜の表面で生じる酸化反応及び還元反応の各々の反応効率が增大するようになる。また、水素イオン交換高分子膜の両面に形成された触媒層を薄膜で構成することが可能となる。したがって、特にこのような水素イオン交換高分子膜を採用してなるDMFCでは、アノード側の触媒層を薄膜の形態に保持することによって、メタノールがクロスオーバーされる現象を抑制することができるという利点がある。

【0064】以上説明したように、まず、水素イオン交換高分子膜の上部に金属触媒をコーティングした後、炭素をコーティング処理する場合がある一方、金属触媒と炭素とを同時にコーティング処理する場合もある。この場合には、金属触媒と炭素とを同時にコーティング処理する方法として、スパッタリング方法を使用する。特に金属触媒をスパッタリングする場合にはマグネトロンスパッタリング方法を使用し、炭素の場合には高周波（Radio frequency：RF）スパッタリング法を使用することが望ましい。

【0065】さらに、このようにして構成される本発明に係る触媒層を備えた、本発明に係る電極-膜アセンブリの製造方法を説明すると次のようになる。前記ナノメートルオーダーの大きさを有する粒子状の金属触媒と炭素とでコーティング処理された水素イオン交換高分子膜の両面に電極を各々位置させた後、この電極に加熱処理と加圧処理とを施して、電極と水素イオン交換高分子膜とを結合させることによって本発明に係る電極-膜アセンブリを完成させる。このとき、前記加熱処理の温度は水素イオン交換高分子膜が軟化する温度（Nafion：ナフィオンの場合には125℃）であり、前記加圧処理の圧力は約0.196Pa（200kgf/cm<sup>2</sup>）である。このとき、前記電極としては所要の電気伝導性を有する炭素布（カーボクロス）または炭素紙（カーボンペーパー）を使用することができる。

【0066】その後、前記電極-膜アセンブリに各々バイポーラとプレートとを装着して燃料電池を完成する。ここでバイポーラとプレートは燃料供給用溝を有し、集電機能を有している。

【0067】

【実施例】以下、本発明に係る電極一膜アセンブリの製造方法及びこの方法によって製造された電極一膜アセンブリを用いた燃料電池を、本発明に係る実施例と、本発明の必要条件を満たさない比較例と対比させて詳細に説明する。なお、本発明は以下の実施例のみに限定されるものではなく、本発明の技術的思想に基づく限りにおいて適宜に変更することが可能である。

【0068】【実施例1】まず、本発明に係る実施例1では、水素イオン交換高分子膜としてナフィオン115 (Nafion 115; デュポン社製) を使用し、この水素イオン交換高分子膜の前処理を次のように行なった。まず、前記水素イオン交換高分子膜の真空チャンバ内での作業を容易にするために、ステンレススチールよりなる固定台を作製し、この固定台を用いて前記水素イオン交換高分子膜で所定の大きさの活性領域 ( $25\text{ cm}^2$ ) を露出させた後、この固定台に前記水素イオン交換高分子膜の外側の角の部位を固定させた。そして、このように固定された水素イオン交換高分子膜を真空雰囲気下に10分間放置して水分を除去した。この前処理は真空度を  $10^{-6}\text{ Pa}$  に保持して行なわれた。

【0069】このようにして前処理された水素イオン交換高分子膜の一方の面に、マグネトロンスパッタリング法を用いてPtの金属触媒をコーティングした。このマグネトロンスパッタリングの条件は次の通りである。すなわち、反応ガスとしてアルゴンガスとヘリウムガスとの混合気体を用いた。

【0070】そして、この混合気体はアルゴンガスとヘリウムガスとの配合割合を1:1として使用した。さらに、圧力を100Paに保持するとともに、マグネトロンスパッタリング装置に備わるスパッタガンの投入電力を300Wとしてスパッタリングを行なった。なお、スパッタリングのトータルの時間は400秒としたが、比較的長時間のスパッタリングにより過度に加熱されたターゲットの温度が水素イオン交換高分子膜に伝導しないように、200秒ずつ2回に分けてスパッタリングを行なった。

【0071】次いで、前記したスパッタリングの過程が終了後、このようなスパッタリングの過程をイオン交換高分子膜の他方の面に反復して施すことによりPtの金属触媒を水素イオン交換高分子膜の両面にコーティングした。なお、このようなスパッタリングの過程によってコーティングされたPt触媒の粒子の大きさを透過型電子顕微鏡 (Transmission electron microscope: TEM) 観察によって測定したところ、約3nmであることが明らかとなった。

【0072】引き続き、このようにして両面にPtの金属触媒がコーティングされた水素イオン交換高分子膜をステンレススチール製の固定台に固定させた状態でアークチャンバに導入した。その後、グラファイト (黒鉛) 製のグラファイトバーが装着された電極に40Aの放電

電流が流れるようにするべく、所定の電圧を印加して水素イオン交換高分子膜の一方の面に炭素をコーティングした。そして、このような炭素のコーティング過程を前記水素イオン交換高分子膜の他方の面に反復して行なうことにより水素イオン交換高分子膜の両面に炭素をコーティングした。このようにして両面にPtの金属触媒と炭素とがコーティングされた本発明に係る水素イオン交換高分子膜が得られた。

【0073】ここで、アークチャンバ内の圧力を約10Paに保持し、アーク放電時間を水素イオン交換高分子膜の一方の面と他方の面とのそれぞれに対して10秒ずつとし、このようなアーク放電による用炭素コーティングの過程を、水素イオン交換高分子膜の一方の面と他方の面とのそれぞれに対して3回ずつ反復して実施した。このような過程によってコーティングされた触媒層に含まれるPtの金属触媒の含有量は  $0.02\text{ mg/cm}^2$  であり、また炭素の含有量は  $0.06\text{ mg/cm}^2$  であり、粒子状のPtの金属触媒及び炭素の大きさは、TEM観察によりいずれも3nmであることが明らかとなった。ここで、Ptよりなる金属触媒の含有量はPtの金属触媒と炭素との質量の合計に対して25質量%に相当するものであった。

【0074】また、このようにして作製された水素イオン交換高分子膜に接合される電極に含まれるアノードまたはカソードの支持層として、テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンとが20:80の割合で配合されてなるテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレンコポリマーで防水処理が施されたカーボンペーパー (炭素紙、E-Tek社製) を使用し、この支持層を前記触媒層がコーティングされた水素イオン交換高分子膜と結合させるボンディング処理を施して本発明に係る電極一膜アセンブリ (membrane-electrode assembly: MEA) を製造した。

【0075】なお、前記ボンディング処理は、ホットプレスを用いて125℃で約0.196Pa ( $200\text{ kgf/cm}^2$ ) の荷重を作用させて約3分間加圧することによって実施された。このようにして完成された電極一膜アセンブリを用いて本発明に係るPEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell; 水素イオン交換膜燃料電池) を製造した。

【0076】【実施例2】アノードが接合された水素イオン交換高分子膜 (Nafion 115; デュポン社製) の一方の面に、DC (直流) スパッタリング法によってPtの金属触媒とRuの金属触媒とからなるPt-Ruの金属触媒層が形成され、またこれと同時にRF (高周波) スパッタリング法によって炭素がコーティングされた。

【0077】さらに、カソードが接合された前記水素イオン交換高分子膜の他方の面には同様にしてPtの金属

触媒と炭素とが同時にコーティングされた。このようにして前記水素イオン交換高分子膜の表面に触媒層が形成された。このときの反応ガスの圧力は、アルゴンガスの分圧とヘリウムガスの分圧とを合計した圧力が100Paであり、DCスパッタリングの条件は前記実施例1と同一であり、またRFスパッタリングの条件は300Wで実施した。

【0078】このような方法で形成された触媒層を具備してなる水素イオン交換高分子膜を用いて実施例1と同様の方法により、本発明に係る実施例2として電極-膜アセンブリMEA (membrane-electrode assembly) 及びこの電極-膜アセンブリMEAを用いたDMFC (Direct Methanol Fuel Cell; 直接メタノール燃料電池) を製造した。

【0079】このとき、水素イオン交換高分子膜の表面にコーティングされたPt-Ruの金属触媒とPtの金属触媒の含有量は各々1.5mg/cm<sup>2</sup>であり、また炭素の含有量は0.375mg/cm<sup>2</sup>であった。このように構成される金属触媒と炭素の粒径はほぼ5~10nmの分布を示していることがTEM観察により明らかとなった。ここで金属触媒の含有量は金属触媒の質量と炭素の質量との合計の質量に対して80%に相当するものであった。

【0080】〔比較例1〕電気化学的に行なわれる還元法によって炭素支持体の上に析出されたPtの金属触媒粒子(20%Pt/C、E-Tek社製)を用いて、この金属触媒粒子を含む触媒層をスプレー方法で製造した後、前記実施例1と同様の方法で電極-膜アセンブリMEA (membrane-electrode assembly) 及びPEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell; 水素イオン交換膜燃料電池) を製造した。

【0081】この比較例1で用いられたPtの金属触媒は、その含有量が0.2mg/cm<sup>2</sup>であり、このPtの金属触媒の含有量は前記実施例1のPEMFCよりも10倍多いものとなっている。そして、炭素の含有量は0.8mg/cm<sup>2</sup>であり、Ptの金属触媒の含有量は、このPtの金属触媒の質量と炭素の質量との合計の質量に対して20%に相当するものであった。このようにしてコーティングされた金属触媒の粒径は約5nmであり、炭素の粒径は約100nmであることがTEM観察により明らかとなった。

【0082】〔比較例2〕水素イオン交換高分子膜の上にコーティングされたPt触媒の含有量が0.02mg/cm<sup>2</sup>であることを除いては、比較例1と同じ方法によって実施してMEA (membrane-electrode assembly) 及びPEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell; 水素イオン交換膜燃料電池) を製造し

た。

【0083】〔比較例3〕電気化学的還元法によって炭素からなる支持体上に析出されたPtの金属触媒とRuの金属触媒とからなるPt-Ruの金属触媒の粒子(60%Pt/C、E-Tek社製)を用いて、触媒層をスプレー法により形成した後、前記実施例2と同一の方法でMEA (membrane-electrode assembly) 及びDMFC (Direct Methanol Fuel Cell; 直接メタノール燃料電池) を製造した。

【0084】この比較例2で用いられた前記Pt-Ruの金属触媒の含有量は8mg/cm<sup>2</sup> (Pt:Ru=1:1) である。また、この比較例2で用いられたPtの金属触媒の含有量は8mg/cm<sup>2</sup>であり、前記実施例2の触媒層より5.3倍多いものとなっている。そして、この比較例2でコーティングされた炭素の含有量は3.2mg/cm<sup>2</sup>であり、Ptの金属触媒の含有量は、このPtの金属触媒の質量と炭素の質量との合計の質量に対して60%に相当するものであった。そして、このようにしてコーティングされたPtの金属触媒の粒径は約5nmであり、炭素の粒径は約100nmであることがTEM観察により明らかとなった。

【0085】〔比較例4〕水素イオン交換高分子膜の上にコーティングされたPtの金属触媒とRuの金属触媒とからなるPt-Ruの金属触媒及びPtの金属触媒の含有量が1.5mg/cm<sup>2</sup>であることを除き、比較例3と同じ方法によりMEA (membrane-electrode assembly) 及びDMFC (Direct Methanol Fuel Cell; 直接メタノール燃料電池) を製造した。

【0086】前記実施例1、比較例1及び比較例2の電極-膜アセンブリをそれぞれ用いて製造されたPEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell; 水素イオン交換膜燃料電池) に、加湿されてなる酸素ガスと水素ガス(水素と酸素との分圧比:1:1)とを供給してこのPEMFCを動作させた後、これらのPEMFCの分極特性及び出力密度特性について評価した。(図8参照)

【0087】これらのPEMFCの分極特性及び出力密度特性を評価した結果、図5に示すTEM観察写真からもわかるように、前記実施例1の触媒層はナノメートルオーダーの粒子状の大きさを有する触媒の金属と炭素とから構成されている。その結果、このような触媒層により、この触媒層と水素イオン交換高分子膜との接触面積が広げられて、触媒層の構造特性が向上されているということが明らかとなった。

【0088】そして、図8に示すように、前記実施例1の電極-膜アセンブリを用いて製造されたPEMFCにあっては、その出力密度特性及び分極特性が、比較例1及び比較例2の電極-膜アセンブリを用いて製造された

PEMFCと比べて向上されているということがわかる。

【0089】次に、前記実施例2、比較例3及び比較例4の電極-膜アセンブリをそれぞれ用いて製造されたDMFC(Direct Methanol Fuel Cell; 直接メタノール燃料電池)に2M-メタノール溶液と空気とを供給して動作させた後、これらのDMFCの分極特性及び出力密度特性について評価した(図9参照)。

【0090】これらのDMFCの分極特性及び出力密度特性を評価した結果、図6及び図7に示すTEM観察写真からもわかるように、実施例2の触媒層の構造がナノメートルオーダーの粒子状の大きさを有する触媒の金属と炭素とから構成されている。その結果、このような触媒層により、この触媒層と水素イオン交換高分子膜との接触面積が広げられ、触媒層の構造特性が向上されているということが明らかとなった。

【0091】そして、図9に示すように、前記実施例2の電極-膜アセンブリを用いて製造されたDMFCにおいては、比較例3及び比較例4の場合と比べて分極特性と出力密度特性が優れていることがわかる。特に、実施例2の電極-膜アセンブリを用いて製造されたDMFCは、比較例3及び比較例4の電極-膜アセンブリを用いて製造されたDMFCとは異なり、アノード側の触媒層を薄膜の形態で形成されて構成されていることにより、メタノールがクロスオーバーされる現象が抑制されるという利点を有している。

【0092】

【発明の効果】以上説明した通りに構成される本発明によれば、以下の効果を奏する。すなわち、触媒層を形成する際にナノメートルオーダーの粒子状の大きさを有する触媒の金属と炭素とから構成される触媒層により、この触媒層と水素イオン交換高分子膜との接触面積が広げられる。その結果、水素イオン交換高分子膜の微細なキャビティ内に触媒の金属の粒子を効果的に浸透させることが可能となる。したがって、水素イオン交換高分子膜の表面で生じる酸化反応及び還元反応の反応効率が著しく増大した電極-膜アセンブリを提供することができるとともに、この電極-膜アセンブリを燃料電池に適用することにより発電効率を著しく増大させることが可能な燃料電池を提供することができる。

【0093】また、このような触媒の金属と炭素とを水素イオン交換高分子膜に直接コーティング処理して触媒層を形成することができるため、電極-膜アセンブリ及びこの電極-膜アセンブリを用いた燃料電池の生産効率を向上させることができる。

【0094】さらに、このようなコーティング処理によって形成される触媒層の構造は、水素ガスと酸素ガスとの酸化反応及び還元反応を効率的に生じさせる触媒活性を高めるように適切に設計されることが可能である。そ

の結果として、水素ガスと酸素ガスとの酸化反応及び還元反応が効率的に生じさせるための最適な触媒量、または、所望とする水素ガスと酸素ガスとの酸化反応及び還元反応を効率的に生じさせるための最適な触媒量で構成される電極-膜アセンブリを提供することができ、ひいては所要の触媒活性を有する電極-膜アセンブリを製造するための触媒の含有量を効果的に抑えることができるようになる。また、気体または液体状の燃料ガスを効率的に分散させることができる触媒層の構造を意図的に形成することができ、燃料反応ガスの供給が円滑になって触媒の利用効率が向上された燃料電池を提供することができる。

【0095】そして、アノード側の触媒層を薄膜状の形態に作製することができるためDMFC(Direct Methanol Fuel Cell; 直接メタノール燃料電池)の場合にメタノールがクロスオーバーされる現象を抑制することができる。

【0096】以上、本発明について、前記実施例1、実施例2を参考として説明したが、これらの実施例は例示的なものに過ぎず、本発明に属する技術分野で通常の知識を有する者であれば、これらの実施例に基づいて各種の多様な変形及び均等な他の実施例を創案することが可能であることを理解できるはずである。したがって本発明の技術的保護範囲は特許請求の範囲の技術的思想により決まらねばならない。

【図面の簡単な説明】

【図1】水素イオン交換膜燃料電池の構造を示す図面である。

【図2】従来の技術における触媒層の構造を模式的に示す図面である。

【図3】従来の技術における触媒層の状態を示す透過型電子顕微鏡(Transmission electron microscope: TEM)観察による50万倍拡大写真である。

【図4】本発明に係る触媒層の構造を模式的に示す図面である。

【図5】本発明に係る一例の触媒層の構造を示す透過型電子顕微鏡(TEM)観察による50万倍の拡大写真である。

【図6】本発明に係る他の例の触媒層の構造を示す透過型電子顕微鏡(TEM)観察による50万倍の拡大写真である。

【図7】本発明に係るその他の例の触媒層の構造を示す透過型電子顕微鏡(TEM)観察による50万倍の拡大写真である。

【図8】本発明に係る実施例1、及び比較例1または比較例2のPEMFC燃料電池において、電流密度に係る単位セルの電位変化を示すグラフである。

【図9】本発明に係る実施例2、及び比較例3または比較例4のDMFC燃料電池において、電流密度に關す